

539,503

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/012637 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D21H 17/74**,  
C08L 39/02 // D21H 17:45, 17:67(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**  
(GBR); Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008295

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Juli 2004 (23.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 34 133.1 25. Juli 2003 (25.07.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HÄHNLE**,  
**Hans-Joachim** [DE/DE]; Böhlackerstr. 27, 67435  
Neustadt (DE). **ESSER, Anton** [DE/DE]; Mönchwörthstr.  
6, 68199 Mannheim (DE). **BRAIG, Volker** [DE/DE];  
Goethestr. 8, 68526 Ladenburg (DE). **BLUM, Rainer**  
[DE/DE]; Lissaer Weg 10, 68307 Mannheim (DE).  
**BAUMANN, Peter** [DE/DE]; Haardtstr. 10, 67459  
Böhl-Iggelheim (DE). **DUPUIS, Jacques** [FR/DE];  
Schwetzingen Str. 16, 68775 Ketsch (DE). **NEUTZNER**,  
**Josef** [DE/DE]; Erschigweg 32, 67434 Neustadt (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: **AQUEOUS COMPOSITION AND USE THEREOF FOR PAPER PRODUCTION**(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGE ZUSAMMENSETZUNG UND DEREN VERWENDUNG ZUR PAPIERHERSTELLUNG**

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous composition comprising at least one fine-particle filler and at least one water-soluble amphoteric copolymer. The invention also relates to a method for producing a composition of this type and to the use thereof as an additive in the production of paper, card and cardboard.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung, umfassend wenigstens einen feinteiligen Füllstoff und wenigstens ein wasserlösliches amphoter Copolymerisat, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung und ihre Verwendung als Zusatz bei der Herstellung von Papier, Karton und Pappe.

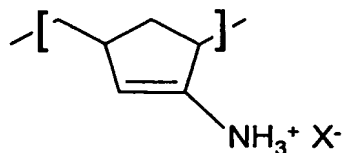
WO 2005/012637 A1

## Wässrige Zusammensetzung und deren Verwendung zur Papierherstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung, umfassend wenigstens einen feinteiligen Füllstoff und wenigstens ein wasserlösliches amphoteres Copolymerisat, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung und ihre Verwendung als Zusatz bei der Herstellung von Papier, Karton und Pappe.

Polymere mit einer grösseren Anzahl ionisch dissoziierbarer Gruppen in der Hauptkette und/oder einer Seitenkette werden als Polyelektrolyte bezeichnet. Weisen diese Polymere sowohl anionogene/anionische als auch kationogene/kationische Gruppen auf, so handelt es sich um amphotere Polyelektrolyte bzw. ampholytische Polymere. Sie sind im Allgemeinen wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar und haben vielfältige Anwendung unter Anderem im Bereich der Papierherstellung gefunden.

Aus der EP-A-0 251 182 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren bekannt, wobei man eine Mischung von N-Vinylformamid und Acrylnitril oder Methacrylnitril in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert und die Polymerisate anschließend durch Behandlung mit Säuren modifiziert. Die modifizierten Polymerisate sollen Vinylamineinheiten in Form von Salzen, Vinylformamid- und Acrylnitril- bzw. Methacrylnitrileinheiten sowie gegebenenfalls Acrylamid- und Acrylsäureeinheiten enthalten. Die Nacharbeitung von Beispielen dieser Veröffentlichung hat jedoch ergeben, daß die mit Säuren hydrolysierten Polymerisate beträchtliche Mengen an Amidineinheiten der Formel

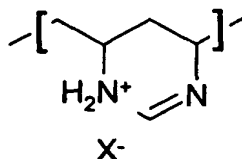


enthalten. Die hydrolysierten Polymerisate werden bei der Herstellung von Papier als Entwässerungsmittel, Retentionsmittel und zur Verfestigung des Papiers verwendet.

Aus der EP-A-0 528 409 sind kationische Copolymerisate bekannt, die 20 bis 90 Mol-% Amidineinheiten enthalten. Sie werden durch Copolymerisation von N-Vinylformamid und Acrylnitril und anschließende Hydrolyse der Copolymerisate mit Säuren hergestellt. Die Amidineinheiten enthaltenden Polymeren werden als Flockungsmittel für Schlämme verwendet.

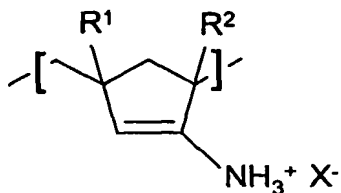
Gegenstand der WO 94/13882 ist die Verwendung von Copolymerisaten, die durch Copolymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden, monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylimidazol und gegebenenfalls Monomeren mit mindestens zwei Doppelbindungen

im Molekül und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der in den Copolymerisaten enthaltenen Vinylcarbonsäureamideinheiten zu Amin- bzw. Ammoniumgruppen erhältlich sind, bei der Papierherstellung als Zusatz zum Papierstoff zur Erhöhung der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention sowie der Trocken- und Nassfestigkeit des Papiers. Wie Analysen ergeben haben, können hydrolysierte Copolymerisate aus N-Vinylformamid und Acrylsäure beträchtliche Mengen an Amidineinheiten der folgenden Formel enthalten



in der  $\text{X}^-$  ein Anion bedeutet.

Aus der JP-A-08059740 ist bekannt, daß man zu wässrigen Suspensionen von anorganischen Teilchen amphotere wasserlösliche Polymeren zusetzt, wobei zumindest ein Teil der Polymere auf der Füllstoffoberfläche adsorbiert wird. Die amphoteren Polymeren werden vorzugsweise durch Hydrolysieren von Copolymerisaten aus N-Vinylformamid, Acrylnitril und Acrylsäure in Gegenwart von Säuren hergestellt. Sie enthalten 20 bis 90 Mol-% Amidineinheiten der Struktur



in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils H oder eine Methylgruppe und  $\text{X}^-$  ein Anion bedeuten. Die mit solchen Polymeren behandelten Füllstoffslurries werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigen Papieren dem Papierstoff zugesetzt. Die Füllstoffbehandlung soll zu einer verbesserten Entwässerung des Papierstoffs führen und eine Verbesserung verschiedener Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers sowie eine Verbesserung der Füllstoffretention bewirken.

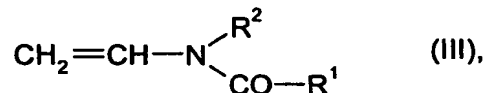
In der US-A-2002/0088579 wird die Vorbehandlung von anorganischen Füllstoffen mit kationischen, anionischen und amphoteren (zwitterionischen) Polymeren beschrieben. Die Behandlung besteht dabei in jedem Fall aus mindestens zwei Stufen. Empfohlen wird zuerst die Behandlung mit einem kationischen Polymer und anschließend die Behandlung mit einem anionischen Polymer. In weiteren Schritten können alternierend wieder weitere kationische und anionische Polymere adsorbiert werden. Die wässrigen

Suspensionen mit den vorbehandelten Füllstoffteilchen werden bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier dem Papierstoff zugesetzt. Die Füllstoffbehandlung soll zu einer Verbesserung verschiedener Festigkeitseigenschaften des getrockneten Papiers führen.

Die WO 00/59965 beschreibt eine Polymerzusammensetzung auf Basis von Polymeren mit Phosphonat- und Sulfonatgruppen und deren Verwendung bei der Papierherstellung. Die Polymere können zusätzlich Monomere mit Amidgruppen einpolymerisiert enthalten. Der Einsatz von Copolymeren, die N-Vinylcarbonsäureamide einpolymerisiert enthalten und nach der Polymerisation einer Hydrolyse unterzogen werden, ist nicht offenbart. Auch die Verwendung von wässrigen Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit solchen Polymerisaten überzogen sind, zur Papierherstellung ist nicht beschrieben.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 103 22 266.9 beschreibt wässrige Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen, die zumindest teilweise mit Polymerisaten überzogen sind und die erhältlich sind durch Behandeln von wässrigen Anschlammungen feinteiliger Füllstoffe mit mindestens einem wasserlöslichen amphoteren Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren von

- a) mindestens einem N-Vinylcarbonsäureamid der Formel



in der  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl bedeuten,

- b) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen im Molekül und/oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und gegebenenfalls
- c) anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die frei von Nitrilgruppen sind, und gegebenenfalls
- d) Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweisen,

und anschließende teilweise oder vollständige Abspaltung der Gruppen  $-\text{CO}-\text{R}^1$  aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren III erhältlich sind.

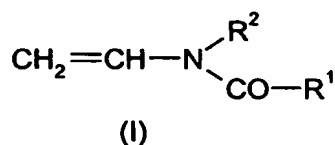
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine wässrige Zusammensetzung, umfassend wenigstens einen feinteiligen Füllstoff und wenigstens ein wasserlösliches amphoterer Copolymerisat zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung einsetzbar ist. Damit hergestellte Papierprodukte sollen sich durch gute anwendungstechnische Eigenschaften, speziell guten Festigkeitseigenschaften des getrockneten Pa-

piers auszeichnen. Dazu zählen speziell gute Trockenreißlängen, Trockenrupffestigkeiten und/oder gute Werte hinsichtlich der inneren Festigkeit.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch eine wässrige Zusammensetzung gelöst wird, die wenigstens einen feinteiligen Füllstoff und wenigstens ein wasserlösliches amphoter Copolymerisat umfasst, wobei das Copolymerisat wenigstens ein Monomer einpolymerisiert enthält, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine wässrige Zusammensetzung, umfassend wenigstens einen feinteiligen Füllstoff und wenigstens ein wasserlösliches amphoter Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs, enthaltend

- a) wenigstens ein N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel I



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für H oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl stehen,

- b) wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon,
- c) gegebenenfalls wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- d) gegebenenfalls wenigstens ein von den Komponenten a) bis c) verschiedenes monoethylenisch ungesättigtes Monomer, das frei von Nitrilgruppen ist, und
- e) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,

mit der Maßgabe, dass das Monomergemisch wenigstens ein Monomer b) oder c) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält,

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen  $-\text{CO}-\text{R}^1$  aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren I.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Geeignete Alkylgruppen sind z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, etc.

Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

Als Monomere a) geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen der Formel I) sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid und Mischungen davon.

Geeignete Monomere b) sind Verbindungen, die einen organischen Rest mit einer polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und einer Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppe pro Molekül aufweisen. Geeignet sind weiterhin die Salze und Ester der zuvor genannten Verbindungen. Bei den Estern der Phosphonsäuren kann es sich dabei um die Mono- oder die Diester handeln. Geeignete Monomere b) sind weiterhin Monoester der Phosphorsäure mit Alkoholen mit einer polymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindung. Dabei kann eines oder können die beiden übrigen Protonen der Phosphorsäuregruppe durch geeignete Basen neutralisiert oder mit Alkoholen, die keine polymerisierbaren, Doppelbindungen aufweisen, verestert werden.

Geeignete Basen zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säuregruppen der Monomere b) sind beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak, Amine und/oder Alkanolamine. Beispiele hierfür sind Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Triethanolamin, Ethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylenpentin. Geeignete Alkohole zur Herstellung der Ester sind beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, etc.

Zu den Monomeren b) zählen beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylenphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}$ ,

Vinylphosphonsäuremonomethylester, Vinylphosphonsäuredimethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphonsäuremonomethylester, Allylphosphonsäuredimethylester, Acryamidomethylpropylphosphonsäure (Meth)acrylethylenglycolphosphat, Phosphorsäuremonovinylester, Phosphorsäuremonoallylester etc.

Werden als Komponente b) ausschließlich Monomere eingesetzt, bei denen alle Protonen der Säuregruppen verestert sind, wie z.B. Vinylphosphonsäuredimethylester oder Allylphosphonsäuredimethylester, so wird zur Polymerisation wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäure oder ein Salz davon eingesetzt, wie sie im folgenden als Komponente c) beschrieben werden. Somit ist sichergestellt, dass die erfindungsgemäss eingesetzten Copolymere anionogene/anionische Gruppen aufweisen. Alternativ dazu können auch die Bedingungen für die Hydrolyse der Amidgruppen so gewählt werden, dass auch die Estergruppen teilweise gespalten werden.

Die zuvor genannten Monomere b) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Geeignete Monomere c) sind monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, die wasserlöslichen Salze dieser Carbonsäuren sowie monoethylenisch ungesättigte Carbonsäureanhydride. Dazu zählen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure und Vinylessigsäure. Die Monomeren dieser Gruppe können allein oder in Mischung miteinander, in teilweise oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Zur Neutralisation geeignete Basen sind die bei der Komponente b) genannten.

Die Copolymerisate können zur Modifizierung gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Monomer d) einpolymerisiert enthalten, das frei von Nitrilgruppen ist. Vorzugsweise sind diese zusätzlichen Monomere d) ausgewählt unter Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkanolen,  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkandiolen und  $C_2$ - $C_{30}$ -Aminoalkoholen, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Monocarbonsäuren, N-Vinyllactamen, stickstoffhaltigen Heterocyclen mit  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden,  $C_2$ - $C_8$ -Monoolefinen und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Monomere sind d) sind z.B. Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Monomere d) sind weiterhin die Ester von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise  $C_2$ - $C_{12}$ -Aminoalkoholen. Diese können am Aminstickstoff  $C_1$ - $C_8$ -monoalkyliert oder -dialkyliert sein. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt. Dazu zählen N-Methylaminomethyl(meth)acrylat, N-Methylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat etc.

Geeignete zusätzliche Monomere d) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid und Mischungen davon.

Geeignete zusätzliche Monomere d) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat etc.

Geeignete zusätzliche Monomere sind weiterhin N-[2-(dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid, etc.

Geeignete Monomere d) sind weiterhin N-Vinylactame und deren Derivate, die z.B. einen oder mehrere  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc. aufweisen können. Dazu zählen z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc.

Geeignete Monomere d) sind weiterhin N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quartemisierungsprodukte dieser Monomere.

Geeignete zusätzliche Monomere sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.



Die zuvor genannten zusätzlichen Monomere d) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Eine weitere Modifizierung der Copolymerisate ist dadurch möglich, dass man bei der Copolymerisation Monomere e) einsetzt, die mindestens zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, z.B. Methlenbisacrylamid, Glykoldiacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintriacrylat, Pentaerythrittrialylether, mindestens zweifach mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure veresterte Polyalkylenglykole oder Polyole wie Pentaerythrit, Sobit oder Glukose. Falls mindestens ein Monomer der Gruppe (d) bei der Copolymerisation eingesetzt wird, so betragen die angewendeten Mengen bis zu 2 Mol-%, z.B. 0,001 bis 1 Mol-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Polymerisation ein Monomergemisch eingesetzt, wobei die Komponente b) nur aus monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und/oder Derivaten davon oder wobei die Komponente b) nur monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und/oder Derivaten davon besteht.

Bevorzugt enthält das zur Polymerisation eingesetzte Monomergemisch eine Kombination aus wenigstens einer Verbindung der Komponente b) und wenigstens einer Verbindung der Komponente c), jeweils mit einer freien Säuregruppe oder einer Säuregruppe in Salzform. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise Vinylsulfonsäure oder ein Alkalivinylnsulfonat und Acrylsäure. Eine weitere bevorzugte Kombination ist beispielsweise Vinylphosphonsäure oder ein Alkalivinylnsulfonat und Acrylsäure.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserlöslichen amphoteren Copolymerisate sind vorzugsweise erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung der Komponente a),
- 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung der Komponente b),
- 0 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung der Komponente c),
- 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung der Komponente d),
- 0,0001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens einer Verbindung der Komponente e),

und anschließender teilweiser oder vollständiger Hydrolyse der in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren a).

Die Herstellung der wasserlöslichen amphoteren Polymere erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Geeignete Verfahren sind z.B. in der EP-A-0 251 182 und der WO 94/13882 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Die Herstellung der wasserlöslichen amphoteren Polymere kann durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bevorzugt ist die Lösungspolymerisation in wässrigen Medien erhalten. Geeignete wässrige Medien sind Wasser und Gemische aus Wasser und mindestens einem wassermischbaren Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, etc.

Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30 bis 200 °C, besonders bevorzugt 40 bis 110 °C. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 1 und 5 bar.

Die Säuregruppen-haltigen Monomere b) werden vorzugsweise in der Salzform eingesetzt. Der pH-Wert wird zur Copolymerisation vorzugsweise auf einen Wert im Bereich von 6 bis 9 eingestellt. Durch Einsatz eines üblichen Puffers oder durch Messung des pH-Werts und entsprechende Zugabe von Säure oder Base kann der pH-Werts während der Polymerisation konstant gehalten werden.

Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.

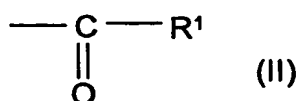
Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfonat,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^I$ .

Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie z. B. Schwefelverbindungen, z. B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlor-

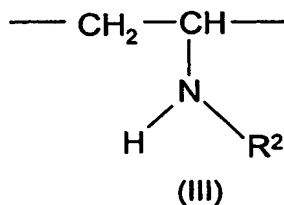
methan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden.

Die Molmasse der wasserlöslichen amphoteren Polymere beträgt beispielsweise mindestens 10000, vorzugsweise mindestens 100000 Dalton und insbesondere mindestens 500000 Dalton. Die Molmassen der Polymerisate betragen dann z. B. 10000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 100000 bis 5 Millionen (z.B. bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Die Hydrolyse der nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren der oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung



wobei R<sup>1</sup> die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel III

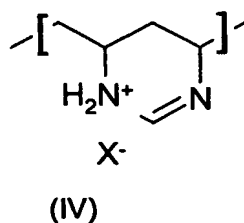


enthalten, in der R<sup>2</sup> die in Formel I angegebene Bedeutung hat. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Einheiten III als Ammoniumsalz vor. Die Copolymerisate enthalten somit zusätzlich zu den bei der Polymerisation eingeführten anionogenen/anionischen Gruppen auch kationogene/kationische Gruppen und sind somit amphoter.

Die Copolymerisate können zu 0,1 bis 100 Mol-%, wie z.B. 70 bis 100 Mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 1 bis 98 mol-%, vorzugsweise 10 bis 95 mol-%. Zusätzlich können die Copolymerisate Amidineinheiten enthalten, die z. B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Ami-

nogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z. B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht.

Die bei der Hydrolyse von Vinylformamideinheiten mit Säuren oder Basen entstehenden Amidineinheiten weisen die Formel IV



in der  $X^-$  ein Anion bedeutet.

Im Folgenden wird für die amphoteren Copolymerisate immer die Summe von Vinylamin- und Amidineinheiten angegeben, die aus den einpolymerisierten Einheiten der N-Vinylcarbonsäureamide entstehen.

Die hydrolysierten Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 75 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
- 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon,
- 0 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 45 Mol-% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-% Vinylamin- und/oder Amidineinheiten,
- bis zu 30 Mol-% Einheiten von anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, die frei von Nitrilgruppen sind.

Besonders bevorzugt sind solche hydrolysierten Copolymerisate, die

- 5 bis 70 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
- 3 bis 30 Mol-% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Salzen davon,
- 0 bis 45 Mol-% Einheiten von Acrylsäure, Methacrylsäure, Salzen und Gemischen davon
- 10 bis 50 Mol-% Vinylamineinheiten in Salzform und/oder Amidineinheiten

enthalten.

Die erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines feinteiligen Füllstoffes. Die Menge an amphoterem wasserlöslichen Polymer beträgt beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Füllstoffe.

Vorzugsweise liegen die erfindungsgemässen wässrigen Zusammensetzungen als eine Anschlämmung vor.

Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise in der Papierindustrie einsetzbaren Pigmente in Betracht, z.B. Calciumcarbonat, das in Form von gemahlenen (GCC) Kalk, Kreide, Marmor oder präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC) eingesetzt werden kann, Talkum, Kaolin, Bentonit, Satinweiß, Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Man kann auch Mischungen aus zwei oder mehreren Pigmenten einsetzen. Der Teilchendurchmesser der feinteiligen Füllstoffe liegt beispielsweise zwischen 40 und 90% kleiner 2µm.

Die Füllstoffe werden beispielsweise durch Einbringen in Wasser zu einer wässrigen Anschlämmung verarbeitet. Präzipitiertes Calciumcarbonat wird üblicherweise in Abwesenheit von Dispergiermitteln in Wasser aufgeschlämmt. Um wässrige Anschlämmungen der übrigen Füllstoffe herzustellen, verwendet man in der Regel ein anionisches Dispergiermittel, z.B. Polyacrylsäuren mit einer mittleren Molmasse Mw von beispielsweise 1000 bis 40.000 Dalton. Falls man ein anionisches Dispergiermittel verwendet, so setzt man davon beispielsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% vorzugsweise 0,2 bis 0,3 Gew.-% zur Herstellung wässriger Füllstoffansschlämmungen ein. Die in Gegenwart von anionischen Dispergiermitteln in Wasser dispergierten feinteiligen Füllstoffe sind anionisch. Die wässrigen Anschlämmungen enthalten beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%, meistens 15 – 25 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs.

Um die erfindungsgemässen wässrigen Anschlämmungen von feinteiligen Füllstoffen herzustellen, behandelt man wässrige Anschlämmungen von gegebenenfalls anionisch dispergierten feinteiligen Füllstoffen mit mindestens einem wasserlöslichen amphoterem Polymer. Beispielsweise kann man bis zu einer 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines feinteiligen Füllstoffs enthaltenden wässrigen Anschlämmung 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf Füllstoffe, eines wasserlöslichen amphoterem Polymers zusetzen oder eine wässrige Anschlämmung eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Lösung eines amphoterem Polymers eintragen und die Komponenten jeweils mischen. Das Behandeln der wässrigen Anschlämmung von feinteiligen Füllstoffen mit den amphoterem Polymeren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beim Zusammenbringen von wässrigen Anschlämmungen feinteiliger Füllstoffe und wässrigen Lösungen amphoterem Polymere werden die Füllstoffteilchen zumindest teilweise mit den amphoterem Polymeren überzogen bzw. imprägniert. Das Mischen der Komponen-

ten erfolgt beispielsweise in einem Scherfeld. Meistens ist es ausreichend, wenn man die Komponenten nach dem Zusammenbringen rührt oder sie in einem Scherfeld eines Ultraturraxgerätes behandelt. Das Zusammenbringen und Mischen der Bestandteile der wässrigen Anschlammungen kann beispielsweise in dem Temperaturbereich von 0°C bis 95°C, vorzugsweise 10 bis 70°C erfolgen. Meistens mischt man die Komponenten bei der jeweiligen Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von 40°C. der pH-Wert der mit amphoteren Polymeren behandelten wässrigen Anschlammungen von Füllstoffen beträgt beispielsweise 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9, wobei der pH-Wert von Calciumcarbonat enthaltenden Anschlammungen vorzugsweise mehr als 6,5 beträgt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere weisen eine größere Anzahl an die Polymerkette gebundene, ionisch dissoziierbarer/dissoziierter Gruppen entgegengesetzter Ladbarkeit/Ladung auf. Beim Inkontaktbringen mit wässrigen Anschlammungen von feinteiligen Füllstoffen können Coulomb-Wechselwirkungen auftreten. So erfolgt bei dem Inkontaktbringen im Allgemeinen eine zumindest teilweise Belegung der Oberfläche der Polymerteilchen. Dies läßt sich beispielsweise durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachweisen. Die Oberflächenladung kann zusätzlich durch Zeta-Potential-Messungen gemessen werden, die belegen, dass die Ladung außen sitzt. Die elektrophoretische Mobilität bzw. das Zetapotential lassen sich laseroptisch bestimmen. Als Messinstrument dient z.B. ein Zetasizer 3000 HS der Firma Malvern Instruments Ltd..

Die amphoteren Copolymerisate können eine anionische oder eine kationische Überschußladung tragen oder auch elektrisch neutral sein, wenn gleich viele anionische und kationische Gruppen im Copolymerisat vorliegen. In Abhängigkeit vom Ladungszustand der amphoteren Copolymerisate sind die damit hergestellten wässrigen Anschlammungen der Füllstoffe anionisch, kationisch oder elektrisch neutral wenn die amphoteren Copolymerisate die gleiche Menge an kationischer und anionischer Ladung aufweisen.

Vorzugsweise werden solche amphoteren Copolymerisate eingesetzt, die bei pH 7 sowohl im anionischen als auch im kationischen Bereich eine Ladungsdichte von vorzugsweise höchstens 1 meq/g haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen wässrigen Zusammensetzungen als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltigem Pappe durch Entwässern des Papierstoffs.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

##### 1.) Analysenmethoden

Die K-Werte der Copolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 48-64 und 71-74 (1932) in 1.0 % wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, bei einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0.1 Gew.-% bestimmt.

Der Hydrolysegrad der Polymerisate kann durch enzymatische Analyse der bei der Hydrolyse freigesetzten Ameisensäure/Formiate bestimmt werden.

Die strukturelle Zusammensetzung der Polymerisate wurde aus der eingesetzten Monomerenmischung, dem Hydrolysegrad und dem mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bestimmten Verhältnis von Vinylamin/Amidin errechnet. Dazu wurde das Verhältnis der Integrale der beiden folgenden Signale ausgewertet:

Gruppe	Lage des Signals [ppm]	Fläche
$\text{HCOO}^-$	173	F (Formiat)
$-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$	152	F (Amidine)

## 2.) Herstellung der Polymeren

### Beispiel 1

In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 1339.0 g destilliertes Wasser, 3.8 g 75%ige Phosphorsäure, 202.0 g 25%ige Natriumvinylsulfonatlösung in Wasser und 69.9 g Acrylsäure bei einer Drehzahl von 100 UpM gemischt. Durch Zutropfen von ca. 84 g einer 50%igen wässrigen Natronlauge wird der pH auf 7.0 eingestellt. Dann werden 181,4 g Vinylformamid zugegeben. Unter Einleiten von Stickstoff wird die Mischung auf 60°C geheizt. Nach Erreichen der Temperatur werden innerhalb von 5 min 20.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zugegeben. Weitere 81.5 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid werden innerhalb von 4 Stunden zugefahren. Nach einer Polymerisationszeit von 3 Stunden wird die Temperatur auf 75°C erhöht. Nach einer weiteren Stunde bei 75 °C werden 0.75 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 20.0 g destilliertem Wasser zugesetzt und 2 Stunden bei 75°C nachpolymerisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine leicht trübe, farblose, stark viskose Lösung mit einem Festgehalt von 18,4 % erhalten. Der K-Wert des Terpolymeren beträgt 128.

500.0 g des vorstehenden Produktes werden in einem 1 l Vierhalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM auf 80°C erhitzt. Es werden zuerst 6.3 g einer 40%igen wässrigen Natriumdisulfidlösung und anschließend 33.3 g einer 25%igen wässrigen Natronlauge so zuge-

geben, dass sie sich gut untermischen. Das Reaktionsgemisch wird 4,5 Stunden bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch die langsame Zugabe von ca. 17.2 g konz. Salzsäure wird der pH auf 7 eingestellt und anschließend 234.0 g destilliertes Wasser zur Verdünnung zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine viskose, farblose, leicht trübe Lösung mit einem Festgehalt von 13.5 % erhalten. Der Hydrolysegrad beträgt 38% (bezogen auf VFA).

Das erhaltene Polymer I weist folgende Struktureinheiten auf:

Vinylformamid:	35 mol %
Vinylamin und Amidin:	27 mol %
Natriumvinylsulfonat:	11 mol %
Natriumacrylat:	27 mol %

#### Beispiel 2

In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 1339.0 g destilliertes Wasser, 3.8 g 75%ige Phosphorsäure, 202.0 g 25%ige Natriumvinylsulfonatlösung in Wasser, und 69.9 g Acrylsäure bei einer Drehzahl von 100 UpM gemischt. Durch Zutropfen von ca. 84 g einer 50%igen wässrigen Natronlauge wird der pH auf 6.8 eingestellt. Dann werden 181.4 g Vinylformamid zugegeben. Unter Einleiten von Stickstoff wird die Mischung auf 62°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden innerhalb von 5 min 20.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zugegeben. Weitere 81,5 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid werden innerhalb von 4 Stunden zugefahren. Nach einer Polymerisationszeit von 3 Stunden wird die Temperatur auf 75°C erhöht. Nach einer weiteren Stunde bei 75 °C werden 0,75 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 20.0 g destilliertem Wasser zugesetzt und 2 Stunden bei 75°C nachpolymerisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine leicht trübe, farblose, stark viskose Lösung mit einem Festgehalt von 18.6 % erhalten. Der K-Wert des Terpolymeren beträgt 122.

500.0 g des vorstehenden Produktes werden in einem 1 l Dreihalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl 80 UpM auf 80°C erhitzt. Es werden zuerst 6.3 g einer 25%igen wässrigen Natriumdisulfidlösung und anschließend 60.5 g einer 25%igen wässrigen Natronlauge so zugegeben, dass sie sich gut untermischen. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch die langsame Zugabe von ca. 31 g konz. Salzsäure wird der pH auf 7.2 eingestellt und anschließend 234.0 g destilliertes Wasser zur Verdünnung zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine viskose, farblose, leicht trübe Lösung mit einem Festgehalt von 15.0 % erhalten. Der Hydrolysegrad beträgt 59% (bezogen auf VFA).

Das erhaltene Polymer II weist folgende Struktureinheiten auf:



Vinylformamid:	18 mol %
Vinylamin und Amidin:	43 mol %
Natriumvinylsulfonat:	11 mol %
Natriumacrylat:	28 mol %

### Beispiel 3

In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 345.0 g destilliertes Wasser, 3.8 g 75%ige Phosphorsäure, 202.0 g 25%ige Natriumvinylsulfonatlösung in Wasser, und 69.9 g Acrylsäure bei einer Drehzahl von 100 UpM gemischt. Durch Zutropfen von ca. 82 g einer 50%igen wässrigen Natronlauge wird der pH auf 6.8 eingestellt. Dann werden 181.4 g Vinylformamid zugegeben. Unter Einleiten von Stickstoff wird die Mischung auf 55°C geheizt. Nach Erreichen der Temperatur werden innerhalb von 5 min 20.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zugegeben. Weitere 51.5 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid werden innerhalb von 3 Stunden zugefahren. Nach einer Polymerisationszeit von 1 Stunde wurden 200.0 g destilliertes Wasser zur Verdünnung zugegeben. Nach 2 Stunden Polymerisationszeit wurden weitere 200.0 g destilliertes Wasser zur Verdünnung zugegeben. Nach 3 Stunden werden 30.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid 0.8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zugesetzt und die Temperatur für 2 Stunden auf 75°C erhöht. Anschließend wird mit weiteren 600.0 g destilliertem Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine leicht trübe, farblose, stark viskose Lösung mit einem Festgehalt von 18,4 % erhalten. Der K-Wert des Terpolymeren beträgt 145.

500 g des vorstehenden Produktes werden in einem 1 l Vierhalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl 80 UpM auf 80°C erhitzt. Es werden 200g destilliertes Wasser, 6,3 g einer 40%igen wässrigen Natriumdisulfidlösung und anschließend 35,2 g einer 25%igen wässrigen Natronlauge so zugegeben, dass sie sich gut untermischen. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch die langsame Zugabe von ca. 17 g konz. Salzsäure wird der pH auf 7.9 eingestellt und anschließend 42.8 g destilliertes Wasser zur Verdünnung zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine viskose, farblose, leicht trübe Lösung mit einem Festgehalt von 13.3 % erhalten. Der Hydrolysegrad beträgt 37% (bezogen auf VFA).

Das erhaltene Polymer III weist folgende Struktureinheiten auf:

Vinylformamid:	36 mol %
Vinylamin und Amidin:	26 mol %
Natriumvinylsulfonat:	11 mol %

Natriumacrylat:

27 mol %

## Beispiel 4

In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 25.0 g destilliertes Wasser, 1.6 g 75%ige Phosphorsäure und 442.9 g 25%ige Natriumvinylsulfonatlösung in Wasser bei einer Drehzahl von 100 UpM gemischt. Durch Eintropfen von ca. 15.2 g 50%iger wässriger Natronlauge wird der pH auf 6.5 eingestellt. Dann werden 181.4 g Vinylformamid zugegeben. Unter Einleiten von Stickstoff wird die Mischung auf 50°C geheizt. Nach Erreichen der Temperatur werden innerhalb von 5 min 14.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zugegeben. Weitere 56.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid werden innerhalb von 4 Stunden zugefahren. Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden bei 50 °C gehalten. Dann werden 0.2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 20 g destilliertem Wasser zugesetzt und die Temperatur für weitere 3 Stunden bei 50°C gehalten. Anschließend wird die Temperatur für 2 Stunden auf 75°C erhöht. Die erhaltene Lösung wird mit 250.0 g destilliertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Erhalten wird eine klare, gelbliche, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 29.6 %. Der K-Wert des Copolymeren beträgt 81.

360 g des vorstehenden Produktes werden in einem 1 l Dreihalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM auf 80°C erhitzt. Es werden zuerst 4.5 g einer 40%igen wässrigen Natriumdisulfatlösung und anschließend 48.1 g einer 25%igen wässrigen Natronlauge so zugegeben, dass sie sich gut untermischen. Das Reaktionsgemisch wird 3.5 Stunden bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch die langsame Zugabe von ca. 23 g konz. Salzsäure wird der pH auf 7.6 eingestellt. Es wird eine viskose, gelbe, klare Lösung mit einem Festgehalt von 28.5 % erhalten. Der Hydrolysegrad beträgt 31% (bezogen auf VFA).

Das erhaltene Polymer IV weist folgende Struktureinheiten auf:

Vinylformamid:	48 mol %
Vinylamin und Amidin:	25 mol %
Natriumvinylsulfonat:	27 mol %

## Beispiel 5

In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 733.3 g destilliertes Wasser, 1.6 g 75%ige Phosphorsäure, 11.7 g Vinylphosphonsäure (95%) und 44,3 g Acrylsäure bei einer Drehzahl von 100 UpM gemischt. Durch Zutropfen von ca. 63 g einer 50%igen wässrigen Natronlau-

ge wird der pH auf 6.7 eingestellt. Dann werden 95.6 g Vinylformamid zugegeben. Unter Einleiten von Stickstoff wird die Mischung auf 70°C geheizt. Nach Erreichen der Temperatur werden innerhalb von 5 min 10.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zugegeben. Weitere 41.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid werden innerhalb von 4 Stunden zugefahren. Nach Ende des Zulaufs wird die Temperatur auf 75°C erhöht und 0.45 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 20 g destilliertem Wasser zugesetzt. Nach weiteren 2 Stunden bei 75°C ist die Polymerisation beendet und das Produkt wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird eine leicht trübe, farblose, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 13.7 % erhalten. Der K-Wert des Terpolymeren beträgt 125.

500 g des vorstehenden Produktes werden in einem 1 l Dreihalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl 80 UpM auf 80°C erhitzt. Es werden zuerst 6.3 g einer 40%igen wässrigen Natriumdisulfitlösung und anschließend 27.7 g einer 25%igen wässrigen Natronlauge so zugegeben, dass sie sich gut untermischen. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch die langsame Zugabe von ca. 17 g konz. Salzsäure wird der pH auf 7.5 eingestellt und anschließend 250.0 g destilliertes Wasser zur Verdünnung zugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine viskose, farblose, klare Lösung mit einem Festgehalt von 12.4 % erhalten. Der Hydrolysegrad beträgt 25% (bezogen auf VFA).

Das erhaltene Polymer V weist folgende Struktureinheiten auf:

Vinylformamid:	46 mol %
Vinylamin und Amidin:	17 mol %
Natriumvinylphosphonat	5 mol %
Natriumacrylat:	32 mol %

#### Beispiel 6

In einer 2 l Glasapparatur mit Ankerrührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitungsrohr werden 200.0 g destilliertes Wasser, 3.7 g 75%ige Phosphorsäure, 32.1 g Vinylphosphonsäure (95%) und 30.5 g Acrylsäure in Wasser bei einer Drehzahl von 100 UpM gemischt. Durch Eintropfen von ca. 59 g 50%iger wässriger Natronlauge wird der pH auf 6.5 eingestellt. Dann werden 150.0 g Vinylformamid zugegeben. Unter Einleiten von Stickstoff wird die Mischung auf 50°C geheizt. Nach Erreichen der Temperatur werden innerhalb von 5 min 14.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid zugegeben. Weitere 53.0 g einer 1.5%igen wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid werden innerhalb von 4 Stunden zugefahren. Nach Ende der Zugabe wird die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden bei 50 °C gehalten. Dann werden 0.25 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid in 20.0 g destilliertem Wasser zugesetzt und die Temperatur für weitere 3 Stunden bei 50°C gehalten.

Anschließend wird die Temperatur für 2 Stunden auf 75°C erhöht. Die erhaltene Lösung wird mit 250.0 g destilliertem Wasser verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Erhalten wird eine leicht trübe, farblose, viskose Lösung mit einem Festgehalt von 30,1 %. Der K-Wert des Terpolymeren beträgt 85

400 g des vorstehenden Produktes werden in einem 1 l Dreihalskolben mit Blattrührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler bei einer Rührerdrehzahl von 80 UpM auf 80°C erhitzt. Es werden zuerst 5.0 g einer 40%igen wässrigen Natriumdisulfitlösung und anschließend 50.9 g einer 25%igen wässrigen Natronlauge so zugegeben, dass sie sich gut untermischen. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch die langsame Zugabe von ca. 29 g konz. Salzsäure wird der pH auf 7.5 eingestellt.

Es wird eine viskose, farblose, leicht trübe Lösung mit einem Festgehalt von 29.0 % erhalten. Der Hydrolysegrad beträgt 27% (bezogen auf VFA).

Das erhaltene Polymer VI weist folgende Struktureinheiten auf:

Vinylformamid:	52 mol %
Vinylamin und Amidin:	21 mol %
Natriumvinylphosphonat:	11 mol %
Natriumacrylat:	16 mol %

### 3.) Behandlung von Füllstoffen

#### Beispiel 7

5,4 g einer 13,5%-tigen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren aus Beispiel 1 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Trinkwasser verdünnt. Anschliessend gab man 150g einer 20%-tigen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbinat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltuf-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Beispiel 8

4,8 g einer 15%-tigen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren aus Beispiel 2 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Trinkwasser verdünnt. Anschliessend gab man 150g einer 20%-tigen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbinat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltuf-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute

(UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Beispiel 9

5,4 g einer 13,3%-tigen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren aus Beispiel 3 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Trinkwasser verdünnt. Anschliessend gab man 150g einer 20%-tigen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbinat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltorf-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Beispiel 10

2,5 g einer 28,5%-tigen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren aus Beispiel 4 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Trinkwasser verdünnt. Anschliessend gab man 150g einer 20%-tigen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbinat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltorf-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Beispiel 11

5,8 g einer 12,4%-tigen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren aus Beispiel 5 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Trinkwasser verdünnt. Anschliessend gab man 150g einer 20%-tigen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbinat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltorf-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei beiden pH-Einstellungen einen deutlich negativen Wert an.

#### Beispiel 12

2,5 g einer 29%-tigen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren aus Beispiel 6 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Trinkwasser ver-

dünnt. Anschliessend gab man 150g einer 20%-tigen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbinat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Beispiel 13

5,4 g einer 13,5%-tigen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren aus Beispiel 1 wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Trinkwasser verdünnt. Anschliessend gab man 150g einer 20%-tigen Aufschlämmung von gemahlenem Calciumcarbinat (GCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### Vergleichsbeispiel (nach JP4080597 40A)

6 g einer 12%-tigen wässrigen Lösung eines amphoteren Copolymeren nach Beispiel 1 in JP4080597 40A wurden in einem Becherglas vorgelegt und anschließend mit 30g Trinkwasser verdünnt. Anschliessend gab man 150g einer 20%-tigen Aufschlämmung von präzipitiertem Calciumcarbinat (PCC) in Wasser zu. Während der Zugabe der Slurry und danach wurde die Mischung mit Hilfe eines Heiltof-Rührers bei 1000 Umdrehungen pro Minute (UpM) gerührt. Der pH-Wert der Mischung wurde anschließend auf 8,5 eingestellt. Die mit Hilfe der Mikroelektrophorese wurde die Mobilität der Füllstoffteilchen bei pH 8,5 und bei pH 7 gemessen. Die elektrophoretische Mobilität nimmt bei beiden pH-Einstellungen einen leicht negativen Wert an.

#### 4.) Herstellung von füllstoffhaltigem Papier

##### Papier Typ „A“

##### Beispiele 14 bis 20

Eine Mischung aus TMP (Thermo-mechanical pulp) und Holzschliff wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4% im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 60 –65 erreicht wurde. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend mit Trinkwasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35% verdünnt.

Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500ml der Papierstoff-

suspension vor und dosierte jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen und den Vergleichsbeispielen behandelten Slurries sowie ein kationisches Retentionsmittel (Polymyxin KE 2020). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug jeweils 0,01% Polymer, bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Menge an Slurry wurde mit Hilfe mehrerer Vorversuche so eingestellt, dass der Aschegehalt der mit dem Stoff gefertigten Papierblätter 32% betrug. Außerdem wurden Blätter unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen 20%-tigen wässrigen Anschlammungen von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC-Slurry) sowie gemahlenem Calciumcarbonat (GCC-Slurry) hergestellt.

Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80g/m<sup>2</sup> gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet und danach mit einem Liniendruck von 200 N/cm kalandriert.

#### Papiere Typ „B“ Beispiele 21 bis 27

Eine Mischung aus gebleichtem Birkensulfat und gebleichtem Kiefern-sulfit wurde im Verhältnis von 70/30 bei einer Feststoffkonzentration von 4% im Laborpulper stippenfrei aufgeschlagen, bis ein Mahlgrad von 55 -60 erreicht wurde. Dem aufgeschlagenen Stoff wurde anschließend ein optischer Aufheller (Blankophor PSG der Firma Ciba) sowie eine kationische Stärke (HiCat 5163 A der Firma Roquette) zugegeben. Der Aufschluss der kationischen Stärke erfolgt als 10%-tige Stärkeslurry in einem Jet-Kocher bei 130°C und 1 Minute Verweilzeit. Die Dosiermenge des optischen Aufhellers betrug 0,5% Handelsware bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Dosiermenge der kationischen Stärke betrug 0,5% Stärke bezogen auf den Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Der pH-Wert des Stoffs lag dabei im Bereich zwischen 7 und 8. Der gemahlene Stoff wurde anschließend mit Trinkwasser auf eine Feststoffkonzentration von 0,35% verdünnt.

Um das Verhalten der oben beschriebenen wässrigen Füllstoff-Slurries bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier zu ermitteln, legte man jeweils 500ml der Papierstoffsuspension vor und dosierte jeweils in diese Pulpe die gemäß den Beispielen und den Vergleichsbeispielen behandelten Slurries sowie ein kationisches Retentionsmittel (Polymyxin KE 2020). Die Dosiermenge des Retentionsmittels betrug jeweils 0,01% Polymer, bezogen auf Trockengehalt der Papierstoffsuspension. Die Menge an Slurry wurde mit Hilfe mehrerer Vorversuche so eingestellt, dass der Aschegehalt der mit dem Stoff gefertigten Papierblätter 20% betrug. Außerdem wurden Blätter unter Verwendung der in Tabelle 2 angegebenen 20%-tigen wässrigen Anschlammungen von präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC-Slurry), gemahlenem und Calciumcarbonat (GCC-Slurry) hergestellt.

Die Papierblätter wurden jeweils auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach ISO 5269/2 mit einem Blattgewicht von 80g/m<sup>2</sup> gefertigt und anschließend 7 Minuten bei 90°C getrocknet.

#### Prüfung der Papierblätter vom Typ „A“

Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540 und die Porosität der Blätter nach Bendtsen (ISO 5636-3) geprüft. Die Trockenrupffestigkeit wurde mit dem IGT- Bedruckbarkeitsprüfer (ISO 3783) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

#### Prüfung der Papierblätter vom Typ „B“

Nach einer Lagerzeit im Klimaraum bei konstant 23°C und 50% Luftfeuchtigkeit für 12 Stunden wurden die Trockenreißlänge der Blätter nach DIN 54540, die innere Festigkeit (Scott Bond) nach DIN 54516 und die CIE-Weißة nach DIN 5033 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.



Tabelle 1

Bsp.	Slurry aus Bsp.	Trockenreißlänge (m)	Porosität (ml/min)	IGT
14	Beispiel 7	2418	1666	Sehr gut
15	Beispiel 8	2276	1754	Sehr gut
16	Beispiel 9	2313	1709	Sehr gut
17	Beispiel 10	2086	1698	Gut
18	Beispiel 11	2247	1639	Sehr gut
19	Beispiel 12	2097	1756	Sehr gut
20	Beispiel 13	2339	1526	Sehr gut
Vergleichsbeispiele				
PCC-Slurry ohne Vorbehandlung		1667	1774	Schlecht
GCC-Slurry ohne Vorbehandlung		1739	1736	Schlecht
Vergleichsbeispiel 1		1978	1699	Mittel

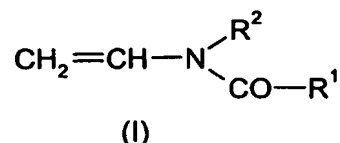
Tabelle 2

Bsp.	Slurry aus Bsp.	Trockenreißlänge (m)	CIE-Weisse	Scott-bond (m/kg)
21	Beispiel 7	4245	113,8	24,3
22	Beispiel 8	4187	113,1	22,9
23	Beispiel 9	4034	113,7	22,2
24	Beispiel 10	3934	112,6	20,4
25	Beispiel 11	4197	112,3	23,7
26	Beispiel 12	3912	112,1	21,4
27	Beispiel 13	4183	119,6	22,1
Vergleichsbeispiele				
PCC-Slurry ohne Vorbehandlung		3354	110,7	15,6
GCC-Slurry ohne Vorbehandlung		3268	119,4	15,2
Vergleichsbeispiel 1		3754	111,8	17,2

## Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung, umfassend wenigstens einen feinteiligen Füllstoff und wenigstens ein wasserlösliches amphoteres Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisieren eines Monomergemischs, enthaltend

- a) wenigstens ein N-Vinylcarbonsäureamid der allgemeinen Formel I



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für H oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl stehen,

- b) wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon,
- c) gegebenenfalls wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
- d) gegebenenfalls wenigstens ein von den Komponenten a) bis c) verschiedenes monoethylenisch ungesättigtes Monomer, das frei von Nitrilgruppen ist, und
- e) gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül aufweist,

mit der Maßgabe, dass das Monomergemisch wenigstens ein Monomer b) oder c) mit mindestens einer freien Säuregruppe und/oder einer Säuregruppe in Salzform enthält,

und anschließende teilweise oder vollständige Hydrolyse der Gruppen  $-\text{CO}-\text{R}^1$  aus den in das Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren I.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei als Komponente a) N-Vinylformamid eingesetzt wird.
3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) ausgewählt ist unter Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsul-

fonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylenphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}$ , Vinylphosphonsäuremonomethylester, Vinylphosphonsäuredimethylester, Allylphosphonsäure, Allylphosphonsäuremonomethylester, Allylphosphonsäuredimethylester, Acryamidomethylpropylphosphonsäure, (Meth)acrylethylenglycolphosphat, Phosphorsäuremonovinylester, Phosphorsäuremonoallylester, den Salzen der zuvor genannten Säuren und Mischungen davon.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zur Polymerisation eingesetzte Monomergemisch wenigstens eine Verbindung der Komponente b) und wenigstens eine Verbindung der Komponente c), jeweils mit einer freien Säuregruppe oder einer Säuregruppe in Salzform enthält.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die hydrolysierten Copolymerisate
  - 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 75 Mol-%, Vinylcarbonsäureamideinheiten,
  - 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-%, Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern und Derivaten davon,
  - 0 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 45 Mol-%, Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen und Dicarbonsäureanhydriden,
  - 1 bis 98 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 55 Mol-%, Vinylamin- und/oder Amidineinheiten,
  - bis zu 30 Mol-% Einheiten von anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, die frei von Nitrilgruppen sind,

enthalten.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die hydrolysierten Copolymerisate
  - 5 bis 70 Mol-% Vinylcarbonsäureamideinheiten,
  - 3 bis 30 Mol-% Einheiten von monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Salzen davon,
  - 0 bis 45 Mol-% Einheiten von Acrylsäure, Methacrylsäure, Salzen und Gemischen davon
  - 10 bis 50 Mol-% Vinylamineinheiten in Salzform und/oder Amidineinheiten

enthalten.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die 1 bis 50 Gew.-% vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines feinteiligen Füllstoffes enthält.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 3 Gew.-%, amphotere wasserlösliche Copolymerisate, bezogen auf Füllstoffe, enthält.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die amphoteren Copolymerisate eine anionische oder kationische Überschußladung tragen oder die gleiche Menge an kationischer and anionischer Ladung aufweisen.
10. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert, bei dem man zu einer wässrigen Anschlammung, die mindestens einen feinteiligen Füllstoff und gegebenenfalls wenigstens ein Dispergierhilfsmittel enthält, 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Füllstoff, mindestens eines Copolymeren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, zugibt oder die wässrige Anschlammung mindestens eines feinteiligen Füllstoffs in eine wässrige Lösung des genannten amphoteren Copolymeren einträgt und die Bestandteile jeweils innig miteinander in Kontakt bringt.
11. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die elektrophoretische Mobilität der feinteiligen Füllstoffteilchen der wässrigen Anschlammung bei einem pH von 7 negativ ist oder maximal null beträgt.
12. Verwendung einer wässrigen Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert, als Zusatz zum Papierstoff bei der Herstellung von füllstoffhaltigem Papier, füllstoffhaltigem Karton oder füllstoffhaltiger Pappe durch Entwässern.
13. Papier, Pappe und Karton, modifiziert durch Zugabe einer wässrigen Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC/EP2004/008295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D21H17/74 C08L39/02  
//D21H17:45,17:67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C08L D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 374 646 A (BASF AG) 27 June 1990 (1990-06-27) page 2, line 1 - page 8, line 3; examples 10,25	1-5,10, 12,13
Y	-----	1,10,12, 13
Y	WO 97/42229 A (BASF AG ; UTECHT JENS (DE); MOENCH DIETMAR (DE); NIESSNER MANFRED (DE)) 13 November 1997 (1997-11-13) page 1, line 1 - page 10, line 2	1,10,12, 13
A	----- -/--	2-4,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 2004

Date of mailing of the international search report

16/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC/EP2004/008295

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31 July 1996 (1996-07-31) & JP 8 059740 A (HYMO CORP), 5 March 1996 (1996-03-05) cited in the application abstract	1,2,10, 12,13
A	----- WO 94/13882 A (BASF AG ; NILZ CLAUDIA (DE); DENZINGER WALTER (DE); HARTMANN HEINRICH) 23 June 1994 (1994-06-23) cited in the application the whole document	1-4,12, 13
A	----- WO 00/59965 A (MINERALS TECH INC) 12 October 2000 (2000-10-12) cited in the application -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC/EP2004/008295

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0374646	A	27-06-1990	DE 3842820 A1 28-06-1990
		AT 104992 T 15-05-1994	
		CA 2004144 A1 20-06-1990	
		DE 58907576 D1 01-06-1994	
		EP 0374646 A2 27-06-1990	
		ES 2051973 T3 01-07-1994	
		JP 2222404 A 05-09-1990	
		US 5008321 A 16-04-1991	
WO 9742229	A	13-11-1997	DE 19617983 A1 13-11-1997
		AT 204303 T 15-09-2001	
		CA 2235345 A1 13-11-1997	
		DE 59704309 D1 20-09-2001	
		DK 897395 T3 08-10-2001	
		WO 9742229 A1 13-11-1997	
		EP 0897395 A1 24-02-1999	
		ES 2163154 T3 16-01-2002	
		JP 2000513759 T 17-10-2000	
		KR 2000010671 A 25-02-2000	
		PT 897395 T 30-11-2001	
		US 6057404 A 02-05-2000	
JP 8059740	A	05-03-1996	JP 3472352 B2 02-12-2003
WO 9413882	A	23-06-1994	DE 4241117 A1 09-06-1994
		AT 139279 T 15-06-1996	
		AU 672464 B2 03-10-1996	
		AU 5627494 A 04-07-1994	
		CA 2145286 A1 23-06-1994	
		DE 59302953 D1 18-07-1996	
		WO 9413882 A1 23-06-1994	
		EP 0672212 A1 20-09-1995	
		ES 2088316 T3 01-08-1996	
		FI 952739 A 05-06-1995	
		JP 8504239 T 07-05-1996	
		US 5630907 A 20-05-1997	
WO 0059965	A	12-10-2000	US 6090242 A 18-07-2000
		US 6287423 B1 11-09-2001	
		AT 248867 T 15-09-2003	
		AU 2455300 A 23-10-2000	
		BR 9917249 A 08-01-2002	
		CA 2366474 A1 12-10-2000	
		CN 1348473 T 08-05-2002	
		DE 69911073 D1 09-10-2003	
		DE 69911073 T2 01-04-2004	
		EP 1171492 A1 16-01-2002	
		WO 0059965 A1 12-10-2000	
		JP 2002541276 T 03-12-2002	
		NO 20014814 A 03-10-2001	
		PT 1171492 T 30-01-2004	
		US 6613856 B1 02-09-2003	

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP2004/008295

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H17/74 C08L39/02  
//D21H17:45,17:67

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 374 646 A (BASF AG) 27. Juni 1990 (1990-06-27) Seite 2, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 3; Beispiele 10,25	1-5,10, 12,13
Y		1,10,12, 13
Y	WO 97/42229 A (BASF AG ; UTECHT JENS (DE); MOENCH DIETMAR (DE); NIESSNER MANFRED (DE)) 13. November 1997 (1997-11-13) Seite 1, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 2	1,10,12, 13
A		2-4,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K



# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008295

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 07, 31. Juli 1996 (1996-07-31) & JP 8 059740 A (HYMO CORP), 5. März 1996 (1996-03-05) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1,2,10, 12,13
A	WO 94/13882 A (BASF AG ; NILZ CLAUDIA (DE); DENZINGER WALTER (DE); HARTMANN HEINRICH) 23. Juni 1994 (1994-06-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-4,12, 13
A	WO 00/59965 A (MINERALS TECH INC) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) in der Anmeldung erwähnt -----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0374646	A	27-06-1990	DE 3842820 A1	28-06-1990
			AT 104992 T	15-05-1994
			CA 2004144 A1	20-06-1990
			DE 58907576 D1	01-06-1994
			EP 0374646 A2	27-06-1990
			ES 2051973 T3	01-07-1994
			JP 2222404 A	05-09-1990
			US 5008321 A	16-04-1991
WO 9742229	A	13-11-1997	DE 19617983 A1	13-11-1997
			AT 204303 T	15-09-2001
			CA 2235345 A1	13-11-1997
			DE 59704309 D1	20-09-2001
			DK 897395 T3	08-10-2001
			WO 9742229 A1	13-11-1997
			EP 0897395 A1	24-02-1999
			ES 2163154 T3	16-01-2002
			JP 2000513759 T	17-10-2000
			KR 2000010671 A	25-02-2000
			PT 897395 T	30-11-2001
			US 6057404 A	02-05-2000
JP 8059740	A	05-03-1996	JP 3472352 B2	02-12-2003
WO 9413882	A	23-06-1994	DE 4241117 A1	09-06-1994
			AT 139279 T	15-06-1996
			AU 672464 B2	03-10-1996
			AU 5627494 A	04-07-1994
			CA 2145286 A1	23-06-1994
			DE 59302953 D1	18-07-1996
			WO 9413882 A1	23-06-1994
			EP 0672212 A1	20-09-1995
			ES 2088316 T3	01-08-1996
			FI 952739 A	05-06-1995
			JP 8504239 T	07-05-1996
			US 5630907 A	20-05-1997
WO 0059965	A	12-10-2000	US 6090242 A	18-07-2000
			US 6287423 B1	11-09-2001
			AT 248867 T	15-09-2003
			AU 2455300 A	23-10-2000
			BR 9917249 A	08-01-2002
			CA 2366474 A1	12-10-2000
			CN 1348473 T	08-05-2002
			DE 69911073 D1	09-10-2003
			DE 69911073 T2	01-04-2004
			EP 1171492 A1	16-01-2002
			WO 0059965 A1	12-10-2000
			JP 2002541276 T	03-12-2002
			NO 20014814 A	03-10-2001
			PT 1171492 T	30-01-2004
			US 6613856 B1	02-09-2003